日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月29日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-348904

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 3 4 8 9 0 4]

出 願 人 Applicant(s):

本田技研工業株式会社日本ケミコン株式会社

2003年10月 1日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井原



【書類名】 特許願

【整理番号】 H102339101

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/058

H01G 9/016

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】 小山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】 岩井田 学

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】 村上 顕一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

【氏名】 吉田 光一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

【氏名】 齊藤 弘幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社



【特許出願人】

【識別番号】

000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100067356

【弁理士】

【氏名又は名称】

下田 容一郎

【選任した代理人】

【識別番号】

100094020

【弁理士】

【氏名又は名称】

田宮 寛祉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

004466

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9723773

【包括委任状番号】 0011844

【プルーフの要否】 要



書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレータを介在させると共に電解液を介在させ、前記一対の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気二重層コンデンサにおいて、

電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

・集電箔は、塩素イオンを含むエンチング液によるエンチング処理を施す。

上記エッチング処理は、皮膜耐電圧 6.5.5 ボルトにて化成処理した場合における箔単体の単位表面積当りの静電容量が($1.7\sim2.3$) μ F/c m 2 に収まる様に実施する。

- ・箔の引張り強さは、 $9000N/cm^2$ を下回らぬこと。
- ・箔に残留する単位面積当りの塩素濃度は、 $1.0 \,\mathrm{mg/m^2}$ を超えぬこと。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層コンデンサに用いる集電箔に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、電気二重層コンデンサに相当する電気二重層キャパシタ、特にそれの集電箔(アルミニウム箔)の強度に注目した発明が知られている(例えば、特許文献1。)。

[0003]

【特許文献1】

特開平11-283871号公報(第2-3頁)

[0004]

特許文献1の第2頁段落番号 [0007] 第10行~第12行に「しかし、得



られた電極体の強度は弱く、電極体の製造工程及び電極体とセパレータを積層してキャパシタを作製する工程で破損しやすい。」の記載があり、電極体の強度が 課題であるとされている。

[0005]

そして特許文献1の第3頁段落番号 [0011] 第7行~第9行に「破断エネルギーが3kg・mm以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体」の記載がある。

このことから、特許文献1は、耐衝撃性を高めることで強度的な課題を解決した発明であると言える。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、特許文献1と同様に電極体、すなわち集電箔の強度に配慮しながら多数個の電気二重層コンデンサを試作し、それらを評価した。この評価の結果、強度的には満足できるものの、使用時間と共に抵抗値が、許容できる以上に増加し、蓄電池としての性能が著しく低下することが分かった。

$[0\ 0\ 0\ 7\]$

【課題を解決するための手段】

そこで、各種の要素を調べた結果、集電箔の表面に残留する塩素が経年劣化に 大きな影響を及ぼしていることを突き止めた。エッチング液に含まれる塩素イオ ンが残留塩素の要因であるため、エッチング後の集電箔には不可避的に塩素が残 存する。

[0008]

この残存塩素は一般に洗浄で除去する。洗浄度を高めるには多数回の洗浄が必要となり、多数回の洗浄は製造コストの観点から好ましくない。

そこで、本発明者らは残存塩素の濃度を各種検討し、その許容限界を見出すことに成功した。

[0009]

すなわち、請求項1は、一対の集電箔に各々活性炭を主体とした電極物質を貼り付けることで正極電極及び負極電極を造り、これらの正負極電極間にセパレー

タを介在させると共に電解液を介在させ、前記一対の集電箔を通じて充電及び放電を行うことのできる電気二重層コンデンサにおいて、

電極物質を貼り付ける段階での前記集電箔は、以下の条件を満足するものを用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

- ・集電箔は、塩素イオンを含むエッチング液によりエッチング処理を施す。
- ・上記エッチング処理は、皮膜耐電圧 6.5. 5 ボルトにて化成処理した場合における箔単体の単位表面積当りの静電容量が(1. $7\sim2$. 3) μ F / c m 2 に収まる様に実施する。
 - ・箔の引張り強さは、 $9000N/cm^2$ を下回らぬこと。
 - ・箔に残留する単位面積当りの塩素濃度は、 $1.0mg/m^2$ を超えぬこと。

[0010]

静電容量が(1. $7\sim2$. 3) μ F / c m 2 に収まり、箔に残留する単位面積当りの塩素濃度は、1. 0 m g / m 2 を超えぬように管理することで、電気二重コンデンサの経年劣化を抑えることができ、高い性能を長期間にわたって発揮させることができる。

箔の引張り強さを、9000N/cm²以上にすることにより、製造中の破断トラブルを回避することができ、製造コストを下げることができる。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

箔に1. 0 m g/m^2 までの塩素の残存を許容したので、洗浄が容易になり、 洗浄に係るコストを圧縮することができる。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を添付図に基づいて以下に説明する。なお、図面は符号の向きに見るものとする。

図1は本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図であり、電気二重層コンデンサ10は、帯状の正極電極11と帯状の負極電極12とをセパレータ13を介して積層し、密に巻き、容器14に収納してなる円筒型電気二重層コンデンサである。

15は封止板、16は正極端子、17は負極端子、18は電解液を注入するた



めの注液口である。

[0013]

図2は電気二重層コンデンサの断面拡大図であり、正極電極11は、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。負極電極12も、アルミニウム箔などの集電箔21と、この集電箔21にシート状に貼り付けた活性炭素を主体とした電極物質22とからなる。なお、集電箔21、21の裏面にも電極物質22、22を貼り付けるが、説明を簡単にするために図示を省略した。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

そして、電極物質22、22に適量の電解液を含浸させる。

正極端子16と負極端子17に直流を印加すると、電極物質22、22内部及び集電箔21、21の表面に正負イオンが吸着し、一方は正極、他方は負極を形成する。放電時においては、この吸着イオンが脱着することに伴う電子の移動により正・負極端子16、17を通じて電流を取出すことができる。

[0015]

図3は本発明に係る二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳しく説明するフロー図である。ST××はステップ番号を示す。

ST01:集電箔として、例えば純度が99.8%以上のアルミニウム箔を準備する。このアルミニウム箔の表面は実質的に平坦である。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

ST02:前記アルミニウム箔を、塩酸を含むエッチング液中でエッチングを施す。このエッチングにより、箔の表面に微細な粗面が形成される。微細な粗面は後に貼り付ける電極物質を繋ぎ止めるくさびとなる。

[0017]

粗面の形成が終了したら、箔を中和処理し、所定の洗浄する。所定の洗浄とは 残留塩素濃度が管理基準($1.0 \,\mathrm{mg/m^2}$ 以下)を満足する程度に実施することを意味する。これにより、過剰な洗浄作業を行わぬ様にする。

[0018]

ST03:静電容量を測定する前処理として、箔から切出した箔片を、アジピ



ン酸アンモニウムの水溶液に浸漬し、皮膜耐電圧 6 5. 5 ボルトの電圧を印加することにより化成処理を施す。

[0019]

ST04:箔の静電容量Cを測定する。

図4は静電容量測定原理図であり、試験容器30にアジピン酸アンモニウムの水溶液31を満たし、そこに箔片21を浸漬し、この箔片21を囲う位置に対向電極32を配置し、箔片21と対向電極32と通電しつつ静電容量計33により、箔片21の静電容量を測定する。これで箔単体の静電容量Cが測定できたことになる。

[0020]

図3に戻る。

ST05: 箔単体の静電容量Cが、(1.7~2.3) μ F/c m²の範囲にあるか否かを調べる。この範囲の根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

[0021]

ST06: 箔の引張り強さTSを測定する。箔から幅10mm、長さ(50mm+掴み代)のテストピースを切出し、このテストピースを、JIS B 7721の引張り試験機に掛けることで、箔の引張り強さTSを測定することができる。

[0022]

ST07: 引張り強さTSが、 $9000N/cm^2$ 以上であるか否かを調べる。この値未満であれば、巻回時などに加えるテンションにより破断する虞があるため不合格品扱いとする。YESであれば次に進む。

[0023]

ST08:箔の残留塩素濃度CLを測定する。具体的には、箔の塩素イオンを水酸化ナトリウム水溶液で抽出する。この抽出液を硫酸添加加熱、及び遠心分離で清澄化したのち硝酸銀の水溶液を加えて塩化銀として白濁させる。この白濁の程度を、標準液と比較して濃度を確定する。

[0024]

ST09:箔の残留塩素濃度CLが、 $1.0mg/m^2$ 以下であるか否かを調べる。この範囲の根拠は後述する。YESであれば次に進むが、NOであれば、不合格品扱いとする。

[0025]

ST10:以上の検査をクリアーした箔についてのみ、電極物質をシート状にして接着などにより貼り付ける。

ST11:セパレータと共に巻回する。

ST12:容器に収納する。

ST13:封止板を取付ける。

ST14:電解液を注入する。

以上で、図1に示す円筒型二重層コンデンサを得ることができる。

[0026]

なお、ST03~ST09は、抜き取り検査にすることができる。この場合は主たる製造フローは、ST01 \rightarrow ST02 \rightarrow ST10 \rightarrow ST11~ST14になり、ST03~ST09はサブフローとする。

[0027]

また、ST03~ST09は、順序を入れ替えることは差し支えない。

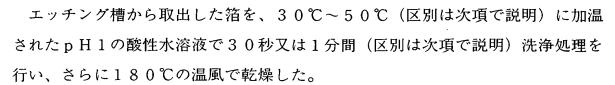
[0028]

【実施例】

本発明に係る実施例を次に説明する。比較実験のために11個のサンプルを造る。

- 1. サンプルの材料:
- 1-1. 集電箔:
- 1-1-1. 実施例1~5及び比較例1~6のための集電箔:

 $40\sim50$ $^{\circ}$ (実施例、比較例により異なる。個別の条件は次項に示す。)に加熱された 5 %塩酸水溶液に原料アルミニウム箔を、浸漬し、電解電流密度 0 . 25 A / c m $^{\circ}$ 、電気量 $25\sim40$ A \cdot m i n / d m $^{\circ}$ (実施例、比較例により異なる。個別の条件は次項に示す。)とした 50 H z 交流電流により表面をエッチングした。



[0029]

1-1-2. 個別条件:

実施例1では、液温度は45 \mathbb{C} 、電気量は35 \mathbb{A} · m i n \mathbb{Z} とし、洗浄は50 \mathbb{C} に加温された p H 1 の酸性水溶液で 1 分間洗浄した。

実施例 2 では、液温度は 4 7 \mathbb{C} 、電気量は 3 5 A · m i n \mathbb{Z} とし、洗浄は実施例 1 と同様にした。

実施例 3 では、液温度は 5 0 \mathbb{C} 、電気量は 3 5 A · m i n / d m 2 とし、洗浄 は実施例 1 と同様にした。

実施例 4 では、液温度は 5 0 \mathbb{C} 、電気量は 3 8 A · m i n \mathbb{Z} とし、洗浄 は実施例 1 と同様にした。

実施例 5 では、液温度は 5 0 \mathbb{C} 、電気量は 4 0 A · m i n n d m 2 とし、洗浄 は実施例 1 と同様にした。

[0030]

比較例1では、液温度は40 \mathbb{C} 、電気量は25 A · m i n / d m 2 とし、洗浄は実施例1 と同様にした。

比較例 2 では、液温度は 4 0 \mathbb{C} 、電気量は 2 8 A · m i n / d m 2 とし、洗浄は実施例 1 と同様にした。

比較例 3 では、液温度は 4 2 . 5 \mathbb{C} 、電気量は 4 0 A · m i n \mathbb{Z} とし、洗浄は実施例 1 と同様にした。

比較例 4 では、液温度は 4.5 \mathbb{C} 、電気量は 4.5 A · m i n / d m 2 とし、洗浄は実施例 1 と同様にした。

[0031]

比較例 5 では、液温度は 5 0 \mathbb{C} 、電気量は 3 0 A · m i n n d m 2 とし、洗浄は 4 0 \mathbb{C} に加温された p H 1 の酸性水溶液で 3 0 秒間洗浄した。



以上の述べた各種集電箔に、以下の説明は共通に適用する。

1-2. 電極物質:

活性炭90重量部、黒鉛粉末5重量部及び四フッ化エチレン5重量部を混合し、混練し、成形し、圧延することで、厚さ145μm×幅100mm×長さ1200mmのシート状電極物質を造る。

1-3. 接着剤:

PVA (ポリビニルアルコール)、黒鉛及び不定形炭素からなる導電性接着剤 【0033】

1-4. セパレータ:

人造絹糸セパレータ。厚さ75μm×幅100mmの多孔性フィルム。

1-5. 容器:

径が40mmで高さが130mmの容器

1-6. 電解液:

有機系電解液としてのTEMA/PC。なお、TEMAは第4級オニウムカチオン、PCはプロピレンカーボネートである。

[0034]

2. サンプルの造り方:

上記集電箔の両面に、上記接着剤を用いて電極物質を貼り付ける。上記セパレータとともに巻回して、容器に収め、電解液を注入することで、円筒型二重層コンデンサを造る。比較実験に供するために11種類のサンプルを造る。

[0035]

3. 測定

- 3-1. 静電容量 上述の測定方法で測定する。
- 3-2. 引張り強さの測定: 上述の測定方法で測定する。
- 3-3. 残留塩素濃度の測定: 上述の測定方法で測定する。

[0036]

3-4. セル抵抗率の測定:

未使用のサンプルを対象とする。図1の正負極端子11、12に抵抗計を接続

し、抵抗値A(Ω)を測定する。これに正負極用集電箔の面積B(cm^2)を乗じることにより、セル抵抗率(Ωm^2)を求める。すなわち、セル抵抗率(Ωm^2)=抵抗値A(Ω)×正負極用集電箔の面積B(cm^2)となる。ただし、これは電極物質の厚さが $145\mu m(1-2.$ 参照)であるときの値である。

[0037]

3-5.2000 h r 後抵抗上昇の測定:

前記セル抵抗率を測定した後に、45 \mathbb{C} の環境で、2.5 ボルトの連続印加を行う。200 0 時間経過したら、印加を止める。

そして、常温の環境で、30アンペアに保ちながら定圧放電を開始し、2.5 ボルトが1.0ボルトに低下したときに放電を終了する。

[0038]

この時点で、3-4. セル抵抗率の測定で述べたのと同手順で、2000hr セル抵抗率を求め、この2000hr セル抵抗率が、3-4. で求めたセル抵抗率に対して何%増加したかを計算する。この計算値を2000hr 後抵抗上昇と呼ぶことにする。

[0039]

3-6. 電極剥離性:

2000hr後抵抗上昇を計測した後、サンプルを分解し、箔及び電極物質を 目視検査する。そして、シート状電極物質が箔に接着したままであれば「剥離無 し」、シート状電極物質が箔から一部剥離していれば「一部剥離」、シート状電 極物質の大部分が箔から剥離していれば「剥離あり」とした。

[0040]

表1は、実施例1~5及び比較例1~6について、静電容量、引張り強さ、残留塩素濃度、セル抵抗率、2000hr後抵抗上昇及び電極剥離性を記録した表である。この表の数値から各種のグラフを作成し、評価する。

[0041]

【表1】

	65.5V静電容量	引張り強さ	残留塩素濃度	セル抵抗率	2000hr後抵抗上昇	電極剥離性
	$(\mu \text{F/cm}^2)$	(N/cm^2)	(mg/m²)	(Ωcm^2)	(%)	2000hr
実施例 1	1.70	11010	0.89	3.28	14.6	剥離無し
実施例 2	1.89	10680	0.85	3.26	13.8	剥離無し
実施例 3	2.03	10360	98.0	3.30	12.9	剥離無し
実施例 4	2.16	9850	0.91	3.31	13.4	剥離無し
実施例 5	2.30	9210	0.93	3.51	14.9	剥離無し
比較例 1	1.32	11350	0.89	3.62	37.0	剥離あり
比較例 2	1.56	11250	0.95	3.48	22.3	—部剥離
比較例 3	2.43	8400	0.86	3.76	18.9	剥離無し
比較例 4	2.53	7150	0.98	4.21	17.6	剥離無し
比較例 5	2.04	10720	1.30	3.48	105.0	剥離あり
比較例 6	1.98	10830	2.10	3.50	113.0	剥離あり

[0042]

図5は2000hr後抵抗上昇率の評価グラフであり、横軸は静電容量、グラフ中の〇は実施例、△は比較例を意味する。

2000hr後抵抗上昇率は、経年変化の度合いを示し、経年劣化が大きいほど値は大きくなるから、値が小さいほど良好であると言える。○は全てが15.0%の近傍にあり、△より格段に小さい。

このグラフから、65.5 V 静電容量は、 $1.7\sim2.3$ μ F / c m 2 の範囲にあれば良いと言える。

[0043]

図6は静電容量とセル抵抗率との関係を示すグラフであり、横軸は静電容量、 グラフ中の〇は実施例、△は比較例を意味する。

セル抵抗率は初期比抵抗であるが、この値が小さいほど良いことは言うまでもない。図 5 で見出した 1. $7 \sim 2$. $3 \mu F / c m^2$ の範囲を図 6 に適用すると、〇は概ね△より小さい。この点からも箔の 6 5. 5 V 静電容量は、1. $7 \sim 2$. $3 \mu F / c m^2$ の範囲に収める収めることが適当であると言える。

[0044]

図7は静電容量と引張り強さの関係を示すグラフであり、横軸は静電容量、グラフ中の○は実施例、△は比較例を意味する。

静電容量は、エッチングにより平滑な箔の表面に粗面を形成することで増加させる。一方、表面に粗面ができることにより箔の断面積が減少し、引張り強さは低下する。グラフはその傾向が表われている。

$[0\ 0\ 4\ 5]$

横軸で2. $3 \mu F / c m^2$ であれば、少なくとも9000N $/ c m^2$ の引張り強さは確保できる。横軸で1. $7 \mu F / c m^2$ であれば、 $11000N / c m^2$ の引張り強さが得られる。この点からも箔の65. 5 V静電容量は、 $1. 7 \sim 2$. $3 \mu F / c m^2$ の範囲に収める収めることが適当であると言える。

[0046]

図8は残留塩素の評価のために作成したグラフであり、横軸は残留塩素濃度、 縦軸は2000hr後抵抗上昇率である。

△で示す比較例 5、6 は 2 0 0 0 h r 後抵抗上層率が格段に大きいため、好ましくない。この点、○で示す実施例 1 ~ 5 は、2 0 0 0 h r 後抵抗上層率が格段に小さく、良好である。横軸で 1. 0 m g / c m 2 以内であれば良いことになる

すなわち、残留塩素濃度が 1.0 mg/cm^2 を超えない箔を採用すれば、経年劣化を抑えることができると言える。

[0047]

以上の表 1 及び図 5 ~図 8 から、箔単体の単位表面積当りの静電容量が(1 . 7 ~ 2 . 3) μ F / c m 2 に収め、箔に残留する単位面積当りの塩素濃度が 1 . 0 m g / m 2 を超えぬようにすることが、経年劣化を抑える上で重要であることが確認できた。製造中の破断トラブルを回避する上で、引張り強さを 9 0 0 0 N / c m 2 以上に管理することが必要であることは言うまでもない。

[0048]

尚、集電箔はアルミニウム箔で説明したが、その他の金属箔でも良い。 また、本発明は円筒型コンデンサの他、平板型コンデンサにも適用できるため 、コンデンサの外観的形状は任意である。

[0049]

【発明の効果】

本発明は上記構成により次の効果を発揮する。

請求項1によれば、静電容量が(1.7~2.3) μ F/c m 2 に収まり、箔に残留する単位面積当りの塩素濃度は、1.0 m g/m 2 を超えぬように管理することで、電気二重コンデンサの経年劣化を抑えることができ、高い性能を長期間にわたって発揮させることができる。箔の引張り強さを、9000 N/c m 2 以上にすることにより、製造中の破断トラブルを回避することができ、製造コストを下げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る電気二重層コンデンサの斜視図

図2

電気二重層コンデンサの断面拡大図

【図3】

本発明に係る二重層コンデンサの製造フロー、特に集電箔の製造を詳しく説明

するフロー図

【図4】

静電容量測定原理図

【図5】

2000hr後抵抗上昇率の評価グラフ

【図6】

静電容量とセル抵抗率との関係を示すグラフ

【図7】

静電容量と引張り強さの関係を示すグラフ

【図8】

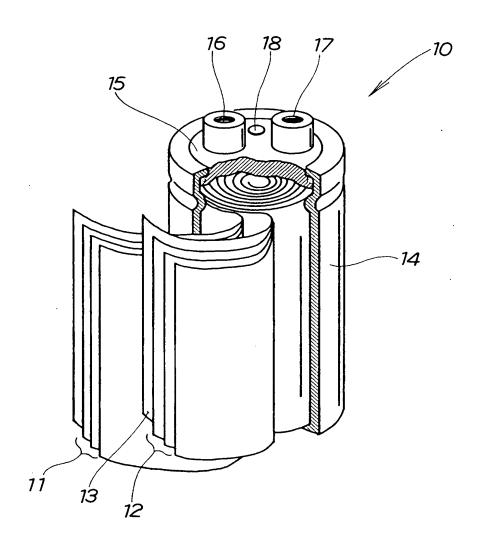
残留塩素の評価のために作成したグラフ

【符号の説明】

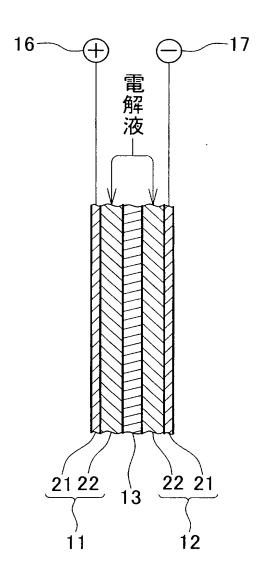
10…電気二重層コンデンサ、11…正極電極、12…負極電極、13…セパレータ、21…集電箔(箔)、22…電極物質。

【書類名】 図面

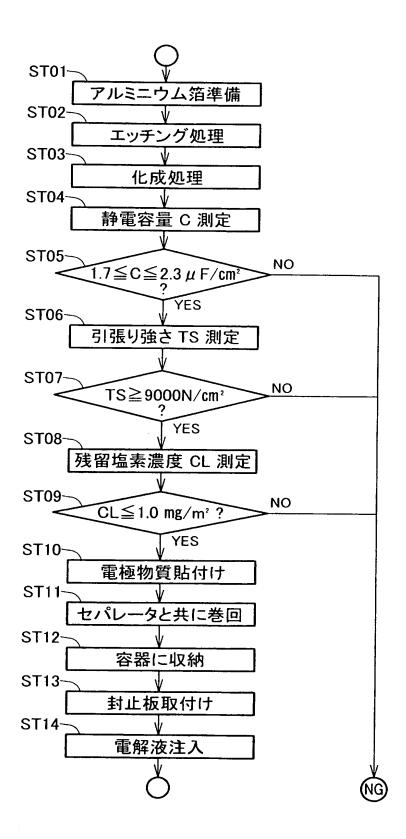
【図1】



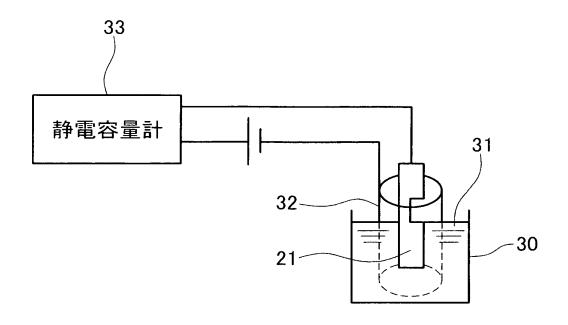
【図2】



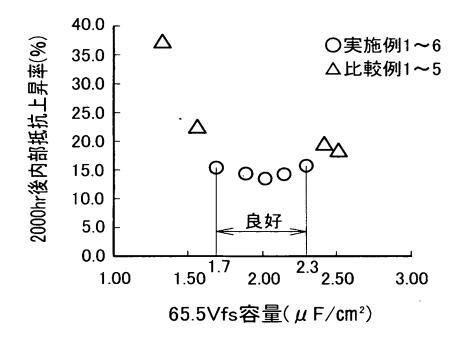
【図3】



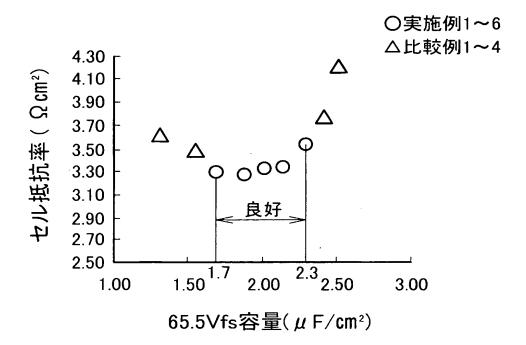
【図4】



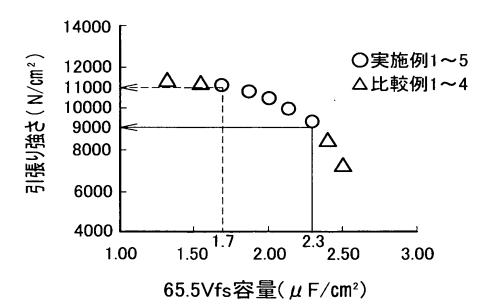
【図5】



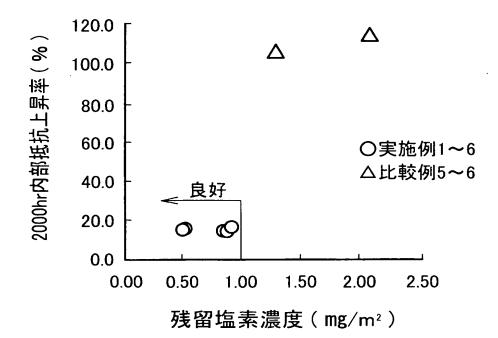
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 従来、集電箔に対し静電容量を稼ぐためにエッチング処理を施してきた。このとき、塩素系エッチング液を使用すると箔に塩素が残存し、この残留塩素が内部抵抗上昇の要因となり、蓄電池の性能が下がる。

【解決手段】 箔に残留する単位面積当りの塩素濃度は、 $1.0 \,\mathrm{mg/m^2}$ を超えぬように管理する。

【効果】 塩素濃度を $1.0 \, \mathrm{mg/m^2}$ を超えぬように管理することで、電気二重コンデンサの経年劣化を抑えることができ、高い性能を長期間にわたって発揮させることができる。

【選択図】 図8



特願2002-348904

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 9月 6日 新規登録

住所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社



出願人履歴情報

識別番号

[000228578]

1. 変更年月日

1990年 8月 3日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

氏 名 日本

日本ケミコン株式会社